



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C07C 255/08, 253/24 // B01J 23/88, 23/92, C07B 61/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/33863</p> <p>(43) 国際公開日 1997年9月18日(18.09.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00686</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月5日(05.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/54473 1996年3月12日(12.03.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 緑川英雄(MIDORIKAWA, Hideo)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市昭和1-2-31-410 Okayama, (JP) 染谷 賢(SOMEYA, Ken)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市西中新田287-9 Okayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PREPARING UNSATURATED NITRILE</p> <p>(54)発明の名称 不飽和ニトリルを製造する方法</p> <p>(57) Abstract A process for preparing acrylonitrile or methacrylonitrile, which comprises adding a molybdenum compound which is not supported on any carrier and which, during ammoxidation, can be converted to molybdenum oxide in such a manner that the atomic ratio y of molybdenum in an oxide catalyst represented by the general formula: Mo<sub>y</sub> Bi<sub>p</sub> Fe<sub>q</sub> A<sub>z</sub> B<sub>b</sub> C<sub>c</sub> D<sub>d</sub> E<sub>e</sub> O<sub>f</sub> is kept between 1.02x and 1.12x (wherein x = 1.5p + q + a + c + 1.5d + 1.5e) as an activating agent to a fluidized bed reaction.</p>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3217794号

(P3217794)

(45) 発行日 平成13年10月15日 (2001. 10. 15)

(24) 登録日 平成13年 8 月 3 日 (2001. 8. 3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 255/08

C 0 7 C 255/08

253/24

253/24

// B 0 1 J 23/88

B 0 1 J 23/88

X

23/92

23/92

X

C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-532422

(86) (22) 出願日

平成9年3月5日 (1997. 3. 5)

(86) 国際出願番号

P C T / J P 9 7 / 0 0 6 8 6

(87) 国際公開番号

W O 9 7 / 3 3 8 6 3

(87) 国際公開日

平成9年9月18日 (1997. 9. 18)

審査請求日

平成13年5月24日 (2001. 5. 24)

(31) 優先権主張番号

特願平8-54473

(32) 優先日

平成8年3月12日 (1996. 3. 12)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 999999999

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者

緑川 英雄

岡山県倉敷市昭和1-2-31-410

(72) 発明者

染谷 賢

岡山県倉敷市西中新田287-9

(74) 代理人

999999999

弁理士 清水 猛 (外3名)

審査官

藤森 知郎

(56) 参考文献

特開 平4-227072 (J P, A)

特開 昭59-76543 (J P, A)

米国特許5177048 (U S, A)

西独国特許出願公開3311521 (D E,

A 1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和ニトリルを製造する方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】流動層において、賦活剤を添加しながらプロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノールのアンモ酸化反応を行うことによりアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する方法であって、酸化モリブデンに変換し得る、担体に担持されていないモリブデン化合物を賦活剤として流動層反応器に添加し、シリカと一般式：

$$\text{Mo}_y \text{Bi}_p \text{Fe}_q \text{A}_a \text{B}_b \text{C}_c \text{D}_d \text{E}_e \text{O}_f$$

(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Bは少なくとも1種のアルカリ金属元素、Cはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、マンガン、鉛及びカドミウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも

2

1種の稀土類元素、Eはクロム、インジウム及びガリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素である；yはアンモ酸化反応中におけるモリブデンの原子比であり、 $y = 1.02x \sim 1.12x$ 、ただし $x = 1.5p + q + a + c + 1.5d + 1.5e$ である；p、q、a、b、c、d、e、及びfはそれぞれビスマス、鉄、A、B、C、D、E及び酸素の原子比を表し、 $p = 0.01 \sim 5$ 、 $q = 0.1 \sim 5$ 、 $a = 4 \sim 10$ 、 $b = 0.01 \sim 2$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim 5$ 、 $e = 0 \sim 5$ であり、fは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である）によって表される酸化物触媒とからなる触媒、ただし、シリカの量は該シリカと該酸化物触媒との合計に対して30～70重量%であり、該酸化物触媒は該シリカに担持されている、の存在下で該酸化物触媒のモリブデンの原子比yを $1.02x \sim 1.12x$ の範囲に保持しながら、プロピレン

又はイソブテン若しくは3級ブタノールのアンモ酸化反応を流動層で行うことからなるアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルの製造方法。

【請求項2】 賦活剤の添加を1～30日に1回以上の頻度で行う請求項1記載の方法。

【請求項3】 モリブデンの原子比 $y$ を、 $y=1.05x\sim 1.09x$ の範囲に保持する請求項2記載の方法。

【請求項4】 賦活剤が三酸化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム及びパラモリブデン酸アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のモリブデン化合物である請求項3記載の方法。

【請求項5】 賦活剤の添加量が1回当たり0.006 $x$ 以下に相当する量である請求項1～4のいずれか一項記載の方法。

【請求項6】 賦活剤の添加量が1回当たり0.004 $x$ 以下に相当する量である請求項1～4のいずれか一項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む多成分酸化物触媒を用いて流動層でアンモ酸化反応を行うことによりアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する方法において、モリブデン化合物を賦活剤として流動層反応器に添加する上記方法に関する。

背景技術

プロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノールを、アンモニア及び分子状酸素の存在下で、触媒と気相接触させることによりアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する方法は、オレフィンのアンモ酸化反応として広く知られており、現在工業的規模で実施されている。この反応に使用される、モリブデン、ビスマス及び鉄を含む多数の多成分酸化物触媒が、例えば、JP-B-51-6649、JP-B-51-33888、JP-B-56-52013、JP-B-59-50667、JP-B-60-36812に開示されている。

しかし、これらの触媒は、流動層におけるプロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノールのアンモ酸化反応に用いると、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの収率が経時的に低下するという不都合を有している。収率を低下させる原因は多様であり十分には解明されていないが、アンモ酸化反応に伴う触媒からのモリブデン成分の損失がその一因であると考えられている。

このモリブデンの損失分を補給することによって触媒性能の低下を防止するために、(1)性能の低下した触媒を反応系からいったん取り出し、その触媒にモリブデンを含む溶液を含浸させる方法、(2)担体に担持されたモリブデン化合物を反応系に添加する方法、(3)担体に担持されていないモリブデン化合物を反応系に添加する方法、(4)モリブデンとその他の金属成分とを含む高モリブデン含量の酸化物触媒を添加する方法などが

提案されている。

具体的には上記(1)の方法として、JP-B-55-49541(イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)やJP-B-5-33100(エニーエム・シンテシース・エセ・ピー・ア)には、アンモ酸化反応に使用したことにより失活したモリブデン含有多成分酸化物触媒に、モリブデンを含む溶液又はモリブデンとビスマスとを含む溶液を含浸させた後に、同触媒を焼成することにより得られる再生触媒をアンモ酸化反応にもう一度使用することが開示されている。

上記(2)の方法として、JP-B-58-57422(US-A-3,882,159:ザ・スタンダード・オイル・カンパニー)には、モリブデンを含む多成分酸化物触媒を用いる流動層アンモ酸化反応時に、シリカに担持された酸化モリブデンを反応器に添加することが開示されており、また、JP-A-59-193136(宇部興産株式会社)には、モリブデン含有酸化物触媒と不活性担体に担持された酸化モリブデンとの共存下に固定層でアンモ酸化反応を行うことが開示されている。

上記(3)の方法として、DE-A-3,311,521(SKW)には、モリブデン含有酸化物触媒を用いる流動層アンモ酸化反応時に、担持されていないモリブデン化合物、好ましくは三酸化モリブデン又はモリブデン酸アンモニウムを、再生すべき触媒に対して0.25～2.5重量%の割合で添加することが開示されている。また、JP-B-2-56938(日東化学工業株式会社)には、鉄、アンチモン及びテルルに加えて、バナジウム、モリブデン及びタングステンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む酸化物触媒を用いる流動床アンモ酸化反応時に、担持されていない固体モリブデン成分を添加することが記載されている。

しかしながら、上記(1)の方法は、性能の低下した触媒をいったん反応系から抜き出してから、再生する必要があるため、工程が煩雑となり経済的に大きな損失を招くことになる。このため、反応を行いながら触媒の性能を回復させる方法が求められるようになり、そこで担持又は非担持のモリブデン化合物を反応系に添加するという上記(2)及び(3)の方法が提案された。しかし、これらの方法も、添加されるモリブデン化合物と反応系の触媒との物理的性質が異なるために、多量に添加されるモリブデン化合物が反応器内の冷却コイルに付着したり、反応器から流出して出口にある熱交換器に付着したりして、それらの付着物の除去が必要になるといった不都合を有している。また、上記JP-B-2-56938に記載されているように、鉄・アンチモン系酸化物触媒の劣化はモリブデンの損失によって起こるものではないと考えられ、モリブデン成分の添加によって触媒の活性が回復するのは、触媒に新たな活性点の創製が起きているためであると考えられている。したがって、この触媒系においてモリブデンの添加を続けるということは、鉄

・アンチモン系酸化触媒の組成が経時的に変化していく  
 ということを意味しており、長期間にわたる触媒性能の  
 維持には限界があると考えられる。さらに、担持された  
 モリブデン化合物を反応系に添加した場合、残った担体  
 が反応系に蓄積するという問題も生じる。

最近では、これらの事実をふまえて、モリブデン成分  
 の量を高め、かつ、モリブデン以外の成分の組成が反応  
 系の触媒と類似した化合物を添加することによって、上  
 記(1)～(3)の方法が有する問題点を解決した上記  
 (4)の方法が提案されている。例えば、US-A-5,17  
 7,048 (China Petro-Chemical Corporation) 及びUS-  
 A-5,378,668 (EC Erdolchemie GmbH) には、モリブデ  
 ン含有多成分酸化触媒を用いる流動層アンモ酸化反応  
 時に、モリブデンとその他の金属成分を含む高モリブ  
 デン含量の酸化触媒を添加するという方法が開示され  
 ている。しかしこの方法では、触媒がモリブデン以外の  
 金属成分を含んでいるために、反応系の触媒の組成を維  
 持しにくくなったり、添加物の量が多すぎたりする等の  
 不都合が生じ、アクリロニトリル又はメタクリロニトリ  
 ルを長期にわたって安定に製造することができないとい  
 うことがわかった。

本発明の目的は、モリブデンを含む多成分酸化触媒  
 を用いて流動層でアンモ酸化反応を行うことによってア  
 クリロニトリル又はメタクリロニトリルを製造する方  
 法であって、経時的な収率の低下を防止し、長期にわた  
 って安定に生産物が得られる上記方法を提供することにあ  
 る。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記の不都合を解決するために鋭意検  
 討した結果、酸化モリブデンに変換し得る、担体に担持  
 されていないモリブデン化合物を賦活剤として流動層に  
 添加し、かつ反応系内の触媒の組成をある一定の範囲に  
 維持しながら、プロピレン又はイソブテン若しくは3級  
 ブタノールのアンモ酸化反応を行うと、驚くべきことに  
 該賦活剤を添加した後の触媒が、該賦活剤を添加する前  
 の触媒に比べて、同一のモリブデン含量においてアクリ  
 ロニトリル又はメタクリロニトリルの収率が高くなり、  
 さらにその収率を安定に維持することができることを見  
 い出し、本発明を完成した。

本発明は、流動層において、賦活剤を添加しながらブ  
 ロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノールのアン  
 モ酸化反応を行うことによりアクリロニトリル又はメタ  
 クリロニトリルを製造する方法であって、酸化モリブデ  
 ンに変換し得る、担体に担持されていないモリブデン化  
 合物を賦活剤として流動層反応器に添加し、

シリカと、

一般式：



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aは  
 ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる少なくと

も1種の元素、Bは少なくとも1種のアルカリ金属元  
 素、Cはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、  
 バリウム、亜鉛、マンガン、鉛及びカドミウムからなる  
 群から選ばれる少なくとも1種の元素、Dは少なくとも  
 1種の稀土類元素、Eはクロム、インジウム及びガリウ  
 ムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素、Oは  
 酸素である；yはアンモ酸化反応中におけるモリブデンの  
 原子比であり、 $y = 1.02x \sim 1.12x$ 、ただし  $x = 1.5p + q$   
 $+ a + c + 1.5d + 1.5e$  である；p、q、a、b、c、d、  
 e、及びfはそれぞれビスマス、鉄、A、B、C、D、  
 E及び酸素の原子比を表し、 $p = 0.01 \sim 5$ 、 $q = 0.1 \sim$   
 $5$ 、 $a = 4 \sim 10$ 、 $b = 0.01 \sim 2$ 、 $c = 0 \sim 5$ 、 $d = 0 \sim$   
 $5$ 、 $e = 0 \sim 5$  であり、fは存在する他の元素の原子価  
 要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である)  
 によって表される酸化触媒とからなる触媒(ただし、  
 シリカの量は該シリカと該酸化触媒との合計に対して  
 30～70重量%であり、該酸化触媒は該シリカに担持さ  
 れている)の存在下で、該酸化触媒のモリブデンの原  
 子比yを $1.02x \sim 1.12x$ の範囲に保持しながら、プロピレ  
 ン又はイソブテン若しくは3級ブタノールのアンモ酸化  
 反応を流動層で行うことからなるアクリロニトリル又は  
 メタクリロニトリルの製造方法である。

本発明の主たる要件は、賦活剤の添加によって触媒の  
 モリブデンの原子比を特定の範囲に制御することにあ  
 る。本発明によれば、アクリロニトリル又はメタクリロ  
 ニトリルの収率を高い水準で保つことができ、また反応  
 器内の冷却コイル、反応器出口の熱交換器等へのスケール  
 の付着を抑制することができるので、長期間にわたる  
 反応装置の連続運転が可能となり、目的物及び副生成物  
 の収率が安定するので、後の工程に影響を及ぼすような  
 反応器の運転条件の変動が小さくなり、結果として回収  
 系及び精製系の運転が容易になり、また安価なモリブデ  
 ン化合物が使用できるので製造工程が経済的である等の  
 優れた効果が得られる。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いる触媒は、シリカと酸化触媒とからな  
 り、この酸化触媒は上記シリカに担持されている。

この酸化触媒は、一般式：



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aは  
 ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる少なくと  
 も1種の元素であり、Bは少なくとも1種のアルカリ金  
 属元素であり、Cはマグネシウム、カルシウム、ストロ  
 ンチウム、バリウム、亜鉛、マンガン、鉛及びカドミウ  
 ムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であ  
 り、Dは少なくとも1種の稀土類元素であり、Eはクロ  
 ム、インジウム及びガリウムからなる群から選ばれる少  
 なくとも1種の元素であり、Oは酸素である。yはアン  
 モ酸化反応中におけるモリブデンの原子比であり、 $y =$   
 $1.02x \sim 1.12x$ 、ただし  $x = 1.5p + q + a + c + 1.5d + 1.$

5eである。p、q、a、b、c、d、e、及びfはそれぞれビスマス、鉄、A、B、C、D、E及び酸素の原子比を表し、 $p=0.01\sim5$ 、 $q=0.1\sim5$ 、 $a=4\sim10$ 、 $b=0.01\sim2$ 、 $c=0\sim5$ 、 $d=0\sim5$ 、 $e=0\sim5$ であり、fは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)によって表される。

好ましくは、上記酸化物触媒は一般式：



(式中、Moはモリブデン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Bは少なくとも1種のアルカリ金属元素であり、Cはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、マンガン、鉛及びカドミウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Dは少なくとも1種の稀土類元素であり、Oは酸素である。yはアンモ酸化反応中におけるモリブデンの原子比であり、 $y=1.02x\sim1.12x$ 、ただし $x=1.5p+q+a+c+1.5d+1.5e$ である。p、q、a、b、c、d、及びfはそれぞれビスマス、鉄、A、B、C、D、及び酸素の原子比を表し、 $d/(p+d)=0.6\sim0.8$ 、 $p+d=0.5\sim2$ 、 $q=0.1\sim3$ 、 $a=4\sim10$ 、 $b=0.01\sim2$ 、 $c=0\sim3$ であり、fは存在する他の元素の原子価要求を満足させるのに必要な酸素の原子数である。)によって表される。

上記一般式(I)及び(II)において、Aは好ましくはニッケルであり、Bは好ましくはカリウム、ルビジウム及びセシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Cは好ましくはマグネシウム及び亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、Dは好ましくはイットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム及びサマリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、さらに好ましくはセリウムである。

本発明において、使用前の酸化物触媒のモリブデンの原子比(初期原子比)Yについては、アンモ酸化反応の間にモリブデンの原子比(反応中原子比)yが上記 $y=1.02x\sim1.12x$ の関係を維持することができる限り、初期原子比Yの範囲に特に制限はない。好ましくは、 $Y=0.9x\sim1.2x$ であり、より好ましくは $Y=1.02x\sim1.12x$ である。

酸化物触媒の構成元素及び該元素の原子比を上記の条件に満たすように選択することにより良好な触媒性能が得られる。

本発明に用いる酸化物触媒は、少量であれば、さらに、リン、アンチモン、タングステン、バナジウム、テルル及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むことができる。

酸化物触媒の担体としてはシリカが用いられる。シリカは上記触媒に流動性、耐磨耗性等の優れた物性を付与する。シリカは上記酸化物触媒とシリカとの合計に対し

て30～70重量%、好ましくは40～60重量%の範囲で用いられる。担体が30重量%未満の場合は触媒の機械的強度が十分ではなく、また、担体が70重量%を超える場合はアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの収率が低下する。

本発明によれば、流動層でのアンモ酸化反応において、酸化モリブデンに変換し得る、担体に担持されていないモリブデン化合物を賦活剤として上記触媒に添加し、酸化物触媒のモリブデンの原子比yを、反応中、先に定義したxを用いて $y=1.02x\sim1.12x$ の範囲に、好ましくは、 $y=1.05x\sim1.09x$ の範囲に保持することにより、前述した効果が得られる。yが1.02x未満の場合はアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの収率が低くなるので好ましくない。また、yが1.12を超える場合は、アンモニアの燃焼が顕著になるために満足なアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの収率を得るには、原料ガスのプロピレンに対するアンモニアのモル比を大きくしなければならないという不利が生じる。また、yが1.12xを超える場合は、添加する賦活剤や触媒から損失するモリブデンの一部が反応器の内部構造体に付着する。特に、工業的規模の運転においては、多量のモリブデンが酸化物の形で反応器の内部に配置された冷却コイルの外表面に付着して反応熱の除去効率を低下させるために、反応温度の制御が困難となり、場合によっては運転の継続が不可能となる。

本発明における賦活剤としてのモリブデン化合物としては、例えば、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Mo}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ 、 $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ 等の、一般式 $\text{Mo}_x\text{O}_y$ で表され、Y/Xの値が1～3であるモリブデン化合物； $\text{H}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等のモリブデン酸； $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot4\text{H}_2\text{O}$ 等のモリブデン酸のアンモニウム塩； $\text{MoS}_3$ 、 $\text{MoS}_2$ 等の硫化モリブデン； $\text{MoOC14}$ 、 $\text{MoO}_2\text{Cl}_3$ 、 $\text{MoOC13}$ 、 $\text{MoCl}_{15}$ 、 $\text{MoCl}_{14}$ 等のハロゲン化モリブデン； $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_5$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ 、 $\text{H}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ 、 $\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ 、 $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ 等のモリブデンのカルボニル化合物； $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7(\text{OH})_2]$ 等のモリブデンのシアノ化合物；等が挙げられる。これらのモリブデン化合物のうち、三酸化モリブデン( $\text{MoO}_3$ )、モリブデン酸( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ )、モリブデン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ )及びパラモリブデン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot4\text{H}_2\text{O}$ )が好ましく、パラモリブデン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot4\text{H}_2\text{O}$ )がより好ましい。これらのモリブデン化合物は単独でも、又は2種以上の混合物としても使用することができる。

これらのモリブデン化合物は担体に担持せずに用いる。モリブデン化合物をシリカに担持して用いると、触媒への一時的な賦活効果はあるものの長期にわたって反応成績を高い水準で維持することができないので好ましくない。

本発明において賦活剤として添加するモリブデン化合物の粒径については特に制限はないが、好ましくは1 μm～4mmである。反応器への添加は、これらのモリブデン化合物を配管を通して空気、窒素等の気体とともに反応器内へ圧送することにより行うことができる。これらのモリブデン化合物は、触媒と十分に接触させるために、流動層反応器内で触媒が濃厚層を形成している位置に圧送することが好ましく、特に、濃厚層の底部に圧送することも好ましい。

反応器内の触媒は、アトリッションにより粉碎されたり、サイクロンの捕集率が不十分であったりすると、経時的に減少するので、触媒を追加しなければならない。この時にモリブデン化合物を追加する触媒と混合して添加することも好ましい。

モリブデンの原子比 y を上述の本発明における範囲に保持するために添加する賦活剤の量は、1回の添加あたり0.006x以下に相当する量、好ましくは0.004x以下に相当する量である。このような量で賦活剤を添加する頻度は、1～30日に1回以上、好ましくは1/2～15日に1回以上、さらに好ましくは1/3～7日に1回以上である。賦活剤は、1回あたり0.004x以下に相当する量を高い頻度で添加することが好ましい。また、賦活剤の添加を連続して行うことも好ましい。

賦活剤の1回当たりの添加量が0.006xに相当する量を超える場合、特に0.01x以上に相当する量である場合には、プロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノールの転化率の低下及びアンモニアの燃焼の増加のためにアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの収率の向上が少なくなり、また、添加した賦活剤のモリブデンの一部が反応器の内部構造体に付着するために、長期にわたって反応を安定に行うことが困難になる。

触媒の組成は、蛍光X線分析、原子吸光分析、誘導結合プラズマ発光分析(ICP)等の方法で分析することができる。

反応器中の触媒のモリブデンの原子比は運転条件等に依存して変化するので、賦活剤の添加量及び添加頻度は、反応器中の触媒のモリブデンの原子比を分析するこ

$$\text{接触時間 (sec} \cdot \text{g/ml)} = (W/F) \times 273 / (273 + T) \times (1.03 + P) / 1.03$$

但し、Wは触媒量(g)、Fは供給するガス量(ml/sec: NTP換算)、Tは反応温度(℃)、Pは反応圧力(kg/cm<sup>2</sup>G)である。

以下の実施例及び比較例において、反応成績を表すために用いた転化率及び収率は次式で定義される。

$$\text{転化率 (\%)} = (\text{反応したプロピレンのモル数}) / (\text{供給したプロピレンのモル数}) \times 100$$

$$\text{収率 (\%)} = (\text{生成したアクリロニトリルのモル数}) / (\text{供給したプロピレンのモル数}) \times 100$$

例1(本発明)

組成がMo<sub>12.0</sub> Bi<sub>0.20</sub> Ce<sub>0.40</sub> Fe<sub>2.0</sub> Ni<sub>5.6</sub> Mg<sub>2.2</sub> K<sub>0.07</sub> Cs

とにより、このモリブデンの原子比が本発明における範囲に保持されるように、適宜、変更して行うことができる。

本発明における触媒は公知の方法により調製することができる。例えば触媒原料を調合して得られた調合液を噴霧乾燥し、該乾燥品を焼成することによって本発明における触媒を得ることができる。触媒原料の調合にあたっては、シリカの原料としてはシリカゾル等、モリブデンの原料としてはそのアンモニウム塩等、他の成分の原料としてはそれらの硝酸塩等の、水溶性化合物を用いることが好ましい。触媒原料としての調合液の噴霧乾燥において、噴霧化は遠心方式により行うことが好ましい。乾燥温度は100～400℃、好ましくは150～300℃である。乾燥品の焼成は、必要に応じて150～500℃で前焼成した後、500～750℃、好ましくは550～700℃の温度範囲で1～20時間行う。

本発明のアンモ酸化反応に用いるプロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノール及びアンモニア等の原料は必ずしも高純度である必要はなく、工業グレードのものを使用することができる。また、酸素源としては、空気を用いることが好ましいが、酸素を空気と混合する等して酸素濃度を高めたガスを用いることもできる。

アンモ酸化反応において、原料ガスの組成はプロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノールとアンモニアと空気とのモル比は、(プロピレン又はイソブテン若しくは3級ブタノール)/アンモニア/空気=1/0.9～1.3/8～10である。反応温度は400～470℃、好ましくは420～450℃である。反応圧力は常圧～3気圧である。原料ガスと触媒との触媒時間は0.5～20sec・g/ml、好ましくは1～10sec・g/mlである。

以下に実施例及び比較例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるべきではない。

以下の実施例及び比較例において、反応は3インチのSUS304製流動層反応管を用いて行った。反応圧力Pは0.5kg/cm<sup>2</sup>Gである。

接触時間は次式で定義される。

0.04 で表される酸化物を、50重量%のシリカに担持した触媒を次のようにして調製した。この触媒はxは10.7であり、モリブデンの原子比yは1.12xであった。

30重量%のSiO<sub>2</sub>を含むシリカゾル3,333.4gをとり、17.9重量%の硝酸755.4gに38.6gの硝酸ビスマス[Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O]、69.0gの硝酸セリウム[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O]、321.2gの硝酸鉄[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O]、647.6gの硝酸ニッケル[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O]、224.2gの硝酸マグネシウム[Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O]、2.82gの硝酸カリウム(KNO<sub>3</sub>)及び3.10gの硝酸セシウム(CaNO<sub>3</sub>)を溶解させた液を加え、最後に水1,696.6gに842.4gのparamolibden酸アンモニウム[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>・4H<sub>2</sub>O]を溶解

させた液を加えた。ここに得られた原料調合液を並流式の噴霧乾燥器に送り、約200℃で乾燥させた。該調合液の噴霧化は乾燥器上部中央に設置された皿型回転子を備えた噴霧化装置を用いて行った。得られた粉体は電気炉で400℃で1時間の前焼成の後、590℃で2時間焼成して触媒を調製した。

得られた触媒1,400gを用い、通常反応条件として、反応温度430℃、プロピレン/アンモニア/空気のモル比が1/1.10/9.0の原料ガスを供給し、接触時間6.0sec・g/mlで、プロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から約100時間の転化率は99.8%、アクリロニトリル収率は80.8%であった。反応器から約5gの触媒を抜き出し、蛍光X線分析装置を用いて組成を分析した結果、モリブデンの原子比は12.0 ( $y = 1.12x$ ) であった。

次いで、反応温度を460℃に上げ、反応条件を苛酷にした。供給した原料ガスプロピレン/アンモニア/空気のモル比は、反応器出口ガス中のアンモニア濃度及び酸素濃度がそれぞれ0.1~1.0容量%及び0.05~0.5容量%になるように調節し、接触時間は3.7sec・g/mlとした。この苛酷反応条件において1ヶ月間の運転を行った後、元の通常反応条件に戻して反応ガスを分析したところ、転化率は99.3%、アクリロニトリル収率は80.0%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.7 ( $y = 1.09x$ ) であった。

再び、上記の苛酷反応条件で2週間運転した後、元の通常反応条件に戻した。このとき、転化率は99.1%、アクリロニトリル収率は79.5%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.6 ( $y = 1.08x$ ) であった。

苛酷反応条件でさらに2週間運転した後、元の通常反応条件に戻した。このとき、転化率は98.9%、アクリロニトリル収率は78.9%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.5 ( $y = 1.07x$ ) であった。

次に、この通常反応条件において、 $0.004x = 0.043$ に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  2.0gを2日に1回の頻度で計3回反応器に添加した。このとき、転化率は99.0%、アクリロニトリル収率は80.4%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.6 ( $y = 1.08x$ ) であった。

さらに、この通常反応条件において、 $0.001x = 0.011$ に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  0.5gを1週間に1回の頻度で計3回反応器に添加して運転を継続した。この間、転化率は約99%、アクリロニトリル収率は80~81%であった。パラモリブデン酸アンモニウムの最後の添加後に反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.6であり、 $y = 1.08x$ に相当する値であった。

この一連の反応における触媒の組成は、モリブデン以外の成分の原子比についてはほとんど変化がなかった。

また、抜き出した触媒は白色の粒は認められなかった。

この結果から、賦活剤の添加により原料ガス中のプロピレンに対するアンモニアのモル比を増加することなしにアクリロニトリル収率を向上させることができ、また、同じモリブデン原子比において賦活剤を添加する前と比べて高いアクリロニトリル収率が得られ、かつ、この高いアクリロニトリル収率を安定に維持することができる。また、抜き出した触媒には白色の粒が認められないことから、添加した賦活剤は触媒に対して有効に作用し、反応器内部等の構造体への付着の可能性が小さいこともわかる。

#### 例2 (本発明)

酸化物の組成が $Mo_{11.8} Bi_{0.45} Ce_{0.90} Fe_{1.8} Ni_{5.0} Mg_{2.0} K_{0.09} Rb_{0.05}$ で表され、焼成を610℃で2時間行った以外は例1と同様にして触媒を調製した。この触媒の $x$ は10.8であり、モリブデンの原子比 $y$ は1.09 $x$ であった。

得られた触媒を用い、触媒時間を6.7sec・g/mlとした以外は例1と同様の通常反応条件でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から約100時間後の転化率は99.6%、アクリロニトリル収率は81.8%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.8 ( $y = 1.09x$ ) であった。

次いで、例1と同じ苛酷反応条件で2週間の運転を行った後、元の通常反応条件に戻して反応ガスを分析したところ、転化率は99.3%、アクリロニトリル収率は81.1%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.7 ( $y = 1.08x$ ) であった。

再び、苛酷反応条件で2週間運転した後、元の通常反応条件に戻した。このとき、転化率は99.0%、アクリロニトリル収率は80.6%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.6 ( $y = 1.07x$ ) であった。

次に、この通常反応条件において、 $0.006x = 0.065$ に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  3.0gと本実施例で調製した触媒7.5gとを混合して、3日に1回の頻度で計2回反応器に添加した。このとき、転化率は99.1%、アクリロニトリル収率は81.8%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.7 ( $y = 1.08x$ ) であった。

さらに、この通常反応条件において、 $0.001x = 0.011$ に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$  0.5gを1週間に1回の頻度で計3回反応器に添加して運転を継続した。この間、転化率は約99%、アクリロニトリル収率は約82%であった。パラモリブデン酸アンモニウムの最後の添加後に反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.7であり、 $y = 1.08x$ に相当する値であった。

この一連の反応における触媒の組成は、モリブデン以外の成分の原子比についてはほとんど変化がなかった。

この結果から、賦活剤の添加により原料ガス中のプロ



ピレンに対するアンモニアのモル比を増加することなしにアクリロニトリル収率を向上させることができ、また、同じモリブデン原子比において賦活剤を添加する前と比べて高いアクリロニトリル収率が得られ、かつ、この高いアクリロニトリル収率を安定に維持することができることがわかる。また、抜き出した触媒には白色の粒が認められないことから、添加した賦活剤は触媒に対して有効に作用し、反応器内部等の構造体への付着の可能性が小さいことがわかる。

#### 例3（本発明）

酸化物の組成が $\text{Mo}_{11.4} \text{Bi}_{0.60} \text{Ce}_{1.20} \text{Fe}_{1.6} \text{Ni}_{4.8} \text{Mg}_{1.9} \text{K}_{0.11} \text{Rb}_{0.05}$ で表され、焼成を $600^\circ\text{C}$ で2時間行った以外は例1と同様にして触媒を調製した。この触媒の $x$ は11.0であり、モリブデンの原子比 $y$ は $1.04x$ であった。

得られた触媒を用い、触媒時間を $6.2 \text{sec} \cdot \text{g/ml}$ とした以外は例1と同様の通常反応条件でプロピレンのアンモ酸化反応を行った。反応開始から約100時間後の転化率は99.5%、アクリロニトリル収率は79.4%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.4 ( $y = 1.04x$ )であった。

次いで、例1と同じ苛酷反応条件で2週間の運転を行った後、元の通常反応条件に戻して反応ガスを分析したところ、転化率は99.2%、アクリロニトリル収率は78.6%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.3 ( $y = 1.03x$ )であった。

再び、苛酷反応条件で2週間運転した後、元の通常反応条件に戻した。このとき、転化率は98.8%、アクリロニトリル収率は77.4%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.2 ( $y = 1.02x$ )であった。

次に、この通常反応条件において、 $0.006x = 0.066$ に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  3.0gを1日に1回の頻度で計2回反応器に添加した。このとき、転化率は99.0%、アクリロニトリル収率は79.3%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.3 ( $y = 1.03x$ )であった。

さらに、この通常反応条件において、 $0.001x = 0.011$ に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  0.5gを1週間に1回の頻度で計3回反応器に添加して運転を継続した。この間、転化率は約99%、アクリロニトリル収率は約79%であった。パラモリブデン酸アンモニウムの最後の添加後に反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.3であり、 $y = 1.03x$ に相当する値であった。

この一連の反応における触媒の組成は、モリブデン以外の成分の原子比についてはほとんど変化がなかった。

この結果から、賦活剤の添加により原料ガス中のプロピレンに対するアンモニアのモル比を増加することなしにアクリロニトリル収率を向上させることができ、また、同じモリブデン原子比において賦活剤を添加する前

と比べて高いアクリロニトリル収率が得られ、かつこの高いアクリロニトリル収率を安定に維持することができることがわかる。また、抜き出した触媒には白色の粒が認められないことから、添加した賦活剤は触媒に対して有効に作用し、反応器内部等の構造体への付着の可能性が小さいことがわかる。

#### 例4（比較）

例3で調製した触媒を用いて、パラモリブデン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の添加を行わない以外は例3と同様の運転を行った。

反応開始から約100時間後の転化率は99.4%、アクリロニトリル収率は79.5%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.4 ( $y = 1.04x$ )であった。

次いで、苛酷反応条件で2週間の運転を行った後、元の通常反応条件に戻して反応ガスを分析したところ、転化率は99.2%、アクリロニトリル収率は78.6%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.3 ( $y = 1.03x$ )であった。

再び、苛酷反応条件で2週間運転した後、元の通常反応条件に戻した。このとき、転化率は98.9%、アクリロニトリル収率は77.4%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.2 ( $y = 1.02x$ )であった。

さらに、苛酷反応条件で2週間運転した後、元の通常反応条件に戻した。このとき、転化率は98.6%、アクリロニトリル収率は76.0%に低下した。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は11.1であり、 $y = 1.01x$ に相当する値であった。

この結果から、賦活剤を添加せずに運転を継続すると触媒のモリブデンの原子比 $y$ が低下し、 $y$ の値が本発明における範囲の下限よりも小さくなるとアクリロニトリル収率が著しく低い値になることがわかる。

#### 例5（比較）

例1で調製した触媒を用いて、苛酷反応条件を行わない以外は例1と同様の運転を行った。

反応開始から約100時間後の転化率は99.7%、アクリロニトリル収率は80.9%であった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は12.0 ( $y = 1.12x$ )であった。

次に、この通常反応条件において、 $0.006x = 0.064$ に相当するパラモリブデン酸アンモニウム  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  3.0gを1日に1回の頻度で計6回反応器に添加した。このとき、転化率は99.5%、アクリロニトリル収率は78.9%であった。反応条件として、プロピレンに対するアンモニアのモル比を1.10から1.15に上げることにより、転化率は99.3%、アクリロニトリル収率は80.6%になった。反応器から抜き出した触媒のモリブデンの原子比は12.2であり、 $y = 1.14x$ に相当する値であった。



この一連の反応における触媒の組成は、モリブデン以外の成分の原子比についてはほとんど変化がなかった。

反応終了後の反応器の解体点検の結果、反応器の内壁等に酸化モリブデンからなる白色の付着物が認められた。また、抜き出した触媒中にも酸化モリブデンと思われる白色の粒が認められた。

この結果から、触媒のモリブデンの原子比  $y$  が本発明における範囲の上限を超えるように賦活剤を添加すると、アクリロニトリル収率が低下し、したがって、アクリロニトリル収率を高めるためには原料ガス中のプロピレンに対するアンモニアのモル比を高める操作が必要となり、経済的に不利になることがわかる。また、抜き出した触媒中に白色の粒が認められることから、添加した賦活剤は触媒に対して有効に作用していないばかりか、反応器の内部構造体への付着により除熱不良等のトラブ

ルの要因になると判断される。

産業上の利用の可能性

本発明の方法によれば、担体に担持されていないモリブデン化合物を反応系に添加し、反応系の触媒組成をある一定範囲に保つことによって、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの収率を高い水準で保つことができる。また、本発明の方法によれば、長期間の連続運転が可能となるだけでなく、回収系および精製系の運転が容易になり、安価なモリブデン化合物を使用することができるので工業上経済的である。

本願は1996年3月12日に出願された日本国特許出願題08-054,473号に基づいて優先権を主張しており、その全内容は参照することにより本明細書中に取り込まれている。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C07C 255/08

C07C 253/24

B01J 23/88

B01J 23/92

C07B 61/00 300

C A (S T N)